

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-060979

(43)Date of publication of application : 05.03.1999

---

(51)Int. Cl.

C09B 47/04

C09B 67/04

C09B 67/46

G03G 5/06

---

(21)Application number : 09-224689

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.1997

(72)Inventor : HONGO KAZUYA

---

## (54) TREATMENT OF PHTHALOCYANINE PIGMENT AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a phthalocyanine pigment enabling adjustment of sensitivity in phthalocyanine pigment in wide range, excellent in dispersibility in resin dispersion and storage stability of dispersion, having good electrophotographic characteristics, simple in production process and free from cost up and provide its treating method and obtain an electrophotographic photoreceptor having good resolving power, excellent in tone property and capable of forming image having vivid image quality.

**SOLUTION:** Crude phthalocyanine compound is subjected to exposing treatment under ozone atmosphere before or after subjecting crude phthalocyanine compound to grinding treatment to produce pigment. For example, the crude phthalocyanine compound is subjected to acid paste treatment and then, subjected to exposing treatment under ozone atmosphere and grinding treatment. Phthalocyanine treated thus is included in a photosensitive layer of electrophotographic photoreceptor to provide the objective electrophotographic photoreceptor adjusted in sensitivity.

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrophotography photo conductor which contains the phthalocyanine pigment obtained by the art of a phthalocyanine pigment, and its art in a sensitization layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] The phthalocyanine compound is utilized in various fields as a functional material, it is used as the pigment and color of blue or a green system, and also researches and developments are actively done in broad fields, such as an electrophotography photo conductor, an optical disk, a solar battery, a sensor, a deodorant, an antimicrobial agent, and a non-linear optical material. Especially about the phthalocyanine pigment used for an electrophotography photo conductor, a sensitization wavelength field is lengthened to the wavelength of the semiconductor laser of a near infrared ray, what has high sensibility is already put in practical use, and much reports are made focusing on the crystal mold and electrophotographic properties as a charge generating ingredient of photo conductors for digital storage, such as a laser beam printer and a full colour copying machine.

[0003] Generally, a phthalocyanine pigment shows some crystal molds by the difference between the manufacture approach and an art, and it is known that the difference in this crystal mold will have big effect on the photoelectric transfer characteristic of a phthalocyanine pigment. about the crystal mold of a phthalocyanine pigment, if it sees about a copper-phthalocyanine pigment, crystal molds, such as alpha, epsilon, chi, gamma, and delta, will be known in addition to beta mold of a stabilization mold, and it is known, for example that these crystal molds can be mutually transferred by mechanical stress, vitrification, organic solvent processing, heat treatment, etc. (for example, U.S. Pat. No. 2,770,629 -- said -- No. 3,160,635, 3,708,292, and this No. 3,357,989 specification). Moreover, crystal molds, such as alpha, beta, gamma, epsilon, delta, and X, are known for the non-metal phthalocyanine pigment. Furthermore, many reports are made [ phthalocyanine pigment / gallium ] about the crystal mold and electrophotographic properties, and the high sensitivity electrophotography [ photo conductor / using the chloro gallium phthalocyanine pigment and it which have a diffraction peak in whenever / specific Bragg angle / electrophotography ] photo conductor using very high sensitivity hydroxy gallium phthalocyanine pigment and it is further indicated by JP,5-98181,A at JP,5-263007,A and JP,7-53892,A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Generally, in order to decide mostly the sensibility of the electrophotography photo conductor using a phthalocyanine pigment as a charge generating

ingredient with the phthalocyanine pigment to be used, in the case of the design of an electrophotography photo conductor, selection of the phthalocyanine pigment corresponding to the sensibility which an electrophotography process requires is needed. However, in order it may not necessarily be in agreement depending on the case, a thin line may grow fat, and the demand sensibility of an electrophotography process and the sensibility of an electrophotography photo conductor may generate the problem of \*\*\*\*\* or a fogging and to attain high-definition image formation, selection of a charge generating ingredient had a limit. Furthermore, about the electrophotography photo conductor for full colour copying machines of which the general-purpose small laser beam printer and the high resolution which are used in the commercial scene of an individual user, small-scale office, etc. are required, since it had the problem that resolution falls or the repeatability of halftone gets worse when the electrophotography photo conductor of high sensitivity is used, there was a limit as a charge generating ingredient, using the phthalocyanine pigment of high sensitivity as it is. In order to adjust an electrophotography photo conductor to desired sensibility, when using for example, a charge generating ingredient by the pitch powder system, the approach of changing the binding resin or the solvent to be used is learned, but since what can receive and use the constraint on the configuration of a photo conductor or production is limited, adjusting to the actually demanded sensibility is difficult for binding resin and a solvent. On the other hand, performing sensitivity settling is also reported by by mixing and using two or more phthalocyanine pigments. for example, to JP,62-27227,A Using alpha mold and beta mold titanylphthalocyanine pigment again to JP,2-183261,A Bragg angle ( $2\theta$ ) = 7.6 degrees, 10.2 degrees, 12.6 degrees, 13.2 degrees, 15.2 degrees, 16.2 degrees, 18.4 degrees, 22.5 degrees, 24.2 degrees, Mixing the titanylphthalocyanine pigment which has the crystal which gives a diffraction peak to 25.4 degrees and 28.7 degrees, and the titanylphthalocyanine pigment which has the crystal mold which gives a peak to 27.3 degrees is indicated. Mixing the titanylphthalocyanine pigment of a different crystal mold, changing the mixed ratio, and adjusting the sensibility is known. Moreover, the phthalocyanine pigment of varieties, such as a non-metal phthalocyanine pigment and a copper-phthalocyanine pigment, is mixed to a titanylphthalocyanine pigment, and adjusting sensibility is shown in JP,2-280169,A. [0005] However, the electrophotography photo conductor shown in the above-mentioned official report etc. did not necessarily have the enough sensitivity-settling range, and when using it by the pitch powder system, it had the problem [ the potential fluctuation at the time of the repeat use neither dispersibility nor whose storage stability of dispersion liquid is practically satisfying things is large, and ] of changing sharply the property under still more highly humid and a damp environment. Moreover, it had the problem of a production process having been complicated or carrying out a cost rise.

[0006] This invention is made in order to cancel the above troubles in a Prior art. That is, adjustment of the sensibility in a phthalocyanine pigment becomes wide range and possible, and the purpose of this invention is excellent in the dispersibility in a resin dispersant, and the storage stability of dispersion liquid, has good electrophotographic properties, is easy a production process and is to offer the phthalocyanine pigment which does not carry out a cost rise, and its art. Moreover, other purposes of this invention are to offer the electrophotography photo conductor which can double the sensibility of an electrophotography photo conductor with the demand sensibility of an electrophotography process so that the image of clear image quality may be obtained.

[0007]

[Means for Solving the Problem] It came to complete a header and this invention for stable

electrophotographic properties being obtained, without spoiling the dispersibility and storage stability in a resin dispersant, while this invention person controls the sensibility of a phthalocyanine pigment and made the demand sensibility of an electrophotography process suit by establishing the process processed under an ozone ambient atmosphere into the atomization process of a phthalocyanine compound.

[0008] That is, this invention is the art of the phthalocyanine pigment which carries out grinding processing and atomizes a rough phthalocyanine compound, and before it carries out grinding processing of the crude phthalocyanine compound, it is characterized by performing ozone exposure processing under an ozone ambient atmosphere to a rough phthalocyanine compound to behind. The phthalocyanine pigment of this invention is obtained by the above-mentioned art, and the electrophotography photo conductor of this invention is characterized by making the above-mentioned phthalocyanine pigment contain in the sensitization layer prepared on the conductive base.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The art of the phthalocyanine pigment of this invention prepares the process which performs ozone exposure processing for exposing a rough phthalocyanine compound to an ozone ambient atmosphere before grinding processing or in the back among the pigment chemically-modified degree of a phthalocyanine compound. As an art of the phthalocyanine pigment for electrophotography photo conductors \*\* Although the approaches of carrying out grinding processing, atomizing the approach of carrying out acid paste processing and subsequently carrying out the wet process of the rough phthalocyanine, the approach of carrying out grinding processing of the rough phthalocyanine compound obtained by \*\* composition, and \*\* rough phthalocyanine compound, and subsequently carrying out a wet process etc. are main arts In the art of the phthalocyanine pigment of this invention Ozone exposure down stream processing is prepared into the pigment-ized process by the above-mentioned grinding processing. Specifically (1) After carrying out acid paste processing of the rough phthalocyanine compound, ozone exposure processing is performed under an ozone ambient atmosphere. Subsequently, after performing ozone exposure processing for (2) rough phthalocyanine compound which carries out grinding processing under an ozone ambient atmosphere, After carrying out grinding processing and atomizing (3) rough phthalocyanine compound which carries out grinding processing, ozone exposure processing can be performed under an ozone ambient atmosphere, and the case where a wet process is subsequently carried out can be raised.

[0010] In this invention, the rough phthalocyanine compound of the raw material used as a processing object is compounded by the well-known approach. for example, as a synthesis method of an ore group phthalocyanine compound The diimino iso indoline method for heating diimino iso indoline and a metal chloride under existence of an organic solvent, The phthalonitrile method for heating phthalonitrile and a metal chloride under heating fusion or existence of an organic solvent, WAIRA which heats phthalic anhydride, a urea, and a metal chloride under heating fusion or existence of an organic solvent -- it can manufacture by law, the approach to which a cyano benzamide and a metal salt are made to react at an elevated temperature, the approach to which a dilithium phthalocyanine and a metal salt are made to react. Moreover, it can manufacture by the approach to which o-phthalodinitrile or diimino iso indoline is made to react under existence of a strong base catalyst, using a suitable solvent as a synthesis method of a rough nothing metal phthalocyanine. as the solvent used in these synthetic approaches -- reactions, such as alpha-chloronaphthalene, beta-chloronaphthalene, alpha-

methylnaphthalene, methoxy naphthalene, bibenzyl, ethylene glycol, the dialkyl ether, a quinoline, a sulfolane, a dichlorobenzene, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and a dimethyl sulfo amide, -- the solvent of an inactive high-boiling point is desirable.

[0011] This invention prepares ozone exposure down stream processing under the following ozone ambient atmospheres into the process pigment-ized in order to use the rough phthalocyanine compound obtained by the above-mentioned synthetic approach as a pigment for electrophotography photo conductors. As for the ozone processor for performing ozone exposure processing, the processing container 1 which formed the stirring aerofoil 6 as shown in drawing 1 is used. That is, in the processing container 1 which formed the stirring aerofoil 6, the phthalocyanine compound 7 to process is thrown in, the air containing the ozone generated from the ozone generator 2 is sent in, and ozone exposure processing is performed, measuring the ozone level in the air discharged from an exhaust port with the ozone concentration meter 3. In addition, 4 is an ozone filter and 5 is a motor. In order to process a phthalocyanine compound more efficiently, an ozone processor of a device which the whole container vibrates or rotates can also be used.

[0012] Although especially the ozone level in an ozone ambient atmosphere is not limited, since sensibility tends to fall so that an ozone level is made high, ozone exposure processing of it can be carried out in a short time. It is the range of 0.1 ppm thru/or 500 ppm preferably [ that it is 0.01 ppm or more ] as a practical ozone level, and more preferably. Although suitably determined according to the class and weight of the phthalocyanine compound to process, if the time amount which ozone exposure processing takes on the other hand is a 0.1 ppm ozone level, for example, its processing time for 10 minutes or more is preferably desirable 1 minute or more.

[0013] Although the phthalocyanine pigment which atomized by carrying out grinding processing of the phthalocyanine compound, and was excellent in dispersibility is obtained after this invention's setting like 1 operative condition and performing ozone exposure processing by the above-mentioned approach, in many cases, it is accompanied by transformation by grinding processing. Although there are dry grinding performed without using a solvent and wet grinding which uses a solvent in grinding processing, in this invention, it can be used by any approach. As equipment used for dry grinding, a vibration mill, an automatic mortar, a sand mill, a die no mill, KOBORUMIRU, attritor, a planet ball mill, a ball mill, etc. are raised. The mean particle diameter of the phthalocyanine pigment after dry grinding adjusts grinding time amount, and it is desirable to make it preferably set to 0.3 micrometers or less 0.5 micrometers or less. On the other hand, as equipment used for wet grinding, the equipment in the above-mentioned dry grinding can be used, and also a stirred tank, an ultrasonic disperser, a high-pressure homogenizer, etc. can be used. As a solvent which can be used for wet grinding, well-known solvents, such as benzyl alcohol, isopropyl alcohol, a cyclohexanone, a methyl ethyl ketone, toluene, monochlorobenzene, n-butyl acetate, dimethyl sulfoxide, N.N-dimethylformamide, water, and two or more sorts of mixture of these solvents, are raised. these solvents -- the phthalocyanine pigment 1 weight section -- receiving -- the 1 - 200 weight section -- it is preferably used in the range of the 10 - 100 weight section. Moreover, like dry grinding, mean particle diameter adjusts 0.5 micrometers or less of processing times of wet grinding so that it may be preferably set to 0.3 micrometers or less. the temperature of a wet process -- the boiling point of 0 degree C - a solvent -- it is preferably chosen from the range of 10-80 degrees C.

[0014] Moreover, in other embodiments of this invention, after carrying out grinding processing and atomizing a rough phthalocyanine compound, under an ozone ambient atmosphere, ozone exposure processing can be performed and, subsequently a wet process can also be carried out.

The rough phthalocyanine compound obtained by composition Although the far-reaching phthalocyanine pigment from high sensitivity to low sensibility can be manufactured by selection of the solvent which the transformation of a phthalocyanine pigment becomes easy by carrying out a wet process, and is used in a wet process after atomizing by grinding processing In this invention, by performing ozone exposure processing under an ozone ambient atmosphere as a last process of a wet process, adjustment of more delicate sensibility is attained and it can control in the optimal sensibility. The grinding processing at this time, ozone exposure processing, and a wet process can be performed like the above-mentioned approach.

[0015] In the embodiment of further others of this invention, after carrying out acid paste processing of the rough phthalocyanine compound, under an ozone ambient atmosphere, ozone exposure processing can be performed and, subsequently can also carry out a wet process. By carrying out acid paste processing of the rough phthalocyanine compound, while atomizing, it is convertible for the phthalocyanine crystal of amorphous or low degree of crystallinity. Although a phthalocyanine pigment can be manufactured when the wet process of this is carried out further and it carries out transformation, in this invention, by performing ozone exposure processing under an ozone ambient atmosphere after acid paste processing, fine tuning of sensibility can be enabled and it can control in the optimal sensibility. The above-mentioned acid paste processing pours out what made it the sulfate whether to dissolve a rough phthalocyanine compound in a sulfuric acid into an alkali water solution, water, or iced water, and means how to re-deposit. As a sulfuric acid used for acid paste processing, 95 - 100% of thing is used preferably 70 - 100% of concentration. The ozone exposure processing under the ozone ambient atmosphere after acid paste processing and a wet process can be performed by the same approach as the above.

[0016] This invention prepares ozone exposure down stream processing into the process which pigment-izes a rough phthalocyanine compound as mentioned above, and becomes possible [ adjusting to the sensibility of arbitration ] by adjusting ozone exposure processing conditions. In order that some pigments may react with ozone and the phthalocyanine pigment which performed ozone exposure processing may oxidize, photoelectric conversion efficiency falls, and sensibility falls. Since ozone and the rate of reacting increase so that the ozone level at the time of ozone exposure processing is high and the processing time is long, sensibility is controllable by adjusting ozone exposure processing conditions. Moreover, the phthalocyanine pigment which performed ozone exposure processing can be formed into low sensibility, without causing the fall of the dispersibility of coating liquid, and the fall of the environmental stability of an electrophotography photo conductor by ozone exposure processing, since there is no change in properties other than sensibility, such as a crystal mold or particle size.

[0017] Next, the electrophotography photo conductor which contains the phthalocyanine pigment obtained by the art of this invention in a sensitization layer is explained. The electrophotography photo conductor of this invention makes a sensitization layer contain the phthalocyanine pigment which prepared ozone exposure down stream processing into the production process, and was obtained. In this invention, as a phthalocyanine pigment used as a charge generating ingredient, although all known things can be used, the inside or an X type non-metal phthalocyanine pigment, a chloro gallium phthalocyanine pigment, a hydroxy gallium phthalocyanine pigment, and a titanylphthalocyanine pigment are desirable, and an X type non-metal phthalocyanine pigment, the chloro gallium phthalocyanine pigment which has a specific crystal mold, a hydroxy gallium phthalocyanine pigment, and especially a titanylphthalocyanine pigment are desirable also in it.

[0018] After the X type non-metal phthalocyanine pigment used for the electrophotography

photo conductor of this invention carries out acid paste processing of the rough beta type non-metal phthalocyanine or rough alpha type non-metal phthalocyanine manufactured by the well-known approach and uses it as an alpha type non-metal phthalocyanine pigment, it can perform ozone exposure processing and can manufacture it by performing solvent processing further.

[0019] As a chloro gallium phthalocyanine pigment used for the electrophotography photo conductor of this invention It is what has 7.4 degrees, 16.6 degrees, 25.5 degrees, and the diffraction peak strong against 28.3 degrees of the Bragg angle ( $2\theta \pm 0.2$  degree). the rough chloro gallium phthalocyanine manufactured by the well-known approach -- the above -- whether dry grinding is mechanically carried out using well-known grinding equipment What is necessary is to be able to manufacture by performing a wet process using the above-mentioned processor with a solvent, and just to perform ozone exposure processing before dry grinding or a wet process, after carrying out dry grinding.

[0020] As a hydroxy gallium phthalocyanine pigment used for the electrophotography photo conductor of this invention, it has 7.5 degrees, 9.9 degrees, 12.5 degrees, 16.3 degrees, 18.6 degrees, 25.1 degrees, and the diffraction peak strong against 28.3 degrees of the Bragg angle ( $2\theta \pm 0.2$  degree), and after carrying out acid paste processing of the rough chloro gallium phthalocyanine manufactured by the well-known approach, ozone exposure processing can be performed, and it can manufacture by performing solvent processing further. It is more more effective to carry out after acid paste processing, since the control range of sensibility narrows a little in this invention, although ozone exposure processing can also be performed before acid paste processing.

[0021] As a titanylphthalocyanine pigment used for the electrophotography photo conductor of this invention, it has the diffraction peak of the Bragg angle ( $2\theta \pm 0.2$  degree) strong against 27.3 degrees, and after carrying out acid paste processing of the rough titanylphthalocyanine manufactured by the well-known approach, ozone exposure processing can be performed, and it can manufacture by performing solvent processing using a further specific solvent.

[0022] This invention mixes and carries out distributed processing of the above-mentioned phthalocyanine pigment and the binding resin solution, and the coating liquid for applying a sensitization layer is prepared. these well-known partial or bridge formation hardened materials, such as a thing, for example, a polycarbonate, polystyrene, polysulfone, polyester, polyimide, polyester carbonate, a polyvinyl butyral, a methacrylic ester polymer, a vinyl acetate polymer or a copolymer, cellulose ester or the ether, polybutadiene, polyurethane, phenoxy resin, an epoxy resin, silicone resin, and a fluororesin, etc. are raised, and independent [ in them ] as binding resin used for the sensitization layer of the electrophotography photo conductor of this invention, -- or two or more sorts can be used. the mixing ratio of a phthalocyanine pigment and binding resin -- 40:1-1:4 -- it is 20:1-1:2 preferably. Since the stability of a spreading solution falls when the ratio of a phthalocyanine pigment is too high, and sensibility falls in being too low, it is desirable to set it as the above-mentioned range. As a solvent used for distribution, various solvents or such mixture, such as a methanol, ethanol, n-butanol, benzyl alcohol, an acetone, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, methyl acetate, n-butyl acetate, dioxane, a tetrahydrofuran, a methylene chloride, chloroform, toluene, a xylene, a chlorobenzene, dimethylformamide, dimethylacetamide, and water, can be raised. As a distributed means, the approach of a sand mill, a colloid mill, attritor, a die no mill, KOBORUMIRU, a roll mill, an ultrasonic disperser, a high-pressure homogenizer, etc. can be used.

[0023] In the case of the electrophotography photo conductor of a laminated structure with which functional separation of the sensitization layer was carried out at the charge generating layer and

the charge transportation layer, in this invention, a charge generating layer is formed by carrying out coating of the above-mentioned coating liquid through a direct or under-coating layer on a conductive base. Moreover, you may form also by carrying out coating on the below-mentioned charge transportation layer. 0.01-5 micrometers of thickness of the charge generating layer in this case are about 0.03-2 micrometers preferably.

[0024] As a conductive base in the electrophotography photo conductor of this invention, if usually used for an electrophotography photo conductor, anythings can be used. Moreover, the front face of a conductive base can perform various kinds of processings in the range which does not have effect in image quality if needed. For example, the surface roughening process by surface anodizing, liquid honing, etc., a chemical treatment, coloring processing, etc. can be performed.

[0025] A charge transportation layer consists of a charge transportation ingredient and membrane formation nature resin. As a charge transportation ingredient, if well-known, all can be used. As membrane formation nature resin, well-known resin, such as a polycarbonate, polyarylate, polystyrene, polyester, a styrene acrylonitrile copolymer, polysulfone, polymethacrylic acid ester, a styrene-methacrylic ester copolymer, silicone resin, a fluororesin, and phenol resin, is used, for example. the compounding ratio of a charge transportation ingredient and membrane formation nature resin -- 5:1-1:5 -- it is 3:1-1:3 preferably. Since the mechanical strength of a charge transportation layer falls when the ratio of a charge transportation ingredient is too high, and sensibility falls in being too low, it is desirable to make it the above-mentioned range. Moreover, when a charge transportation ingredient has membrane formation nature, the above-mentioned membrane formation nature resin can also be excluded. Although a charge transportation layer is formed by dissolving in a suitable solvent and applying the above-mentioned charge transportation ingredient and membrane formation nature resin, as for thickness, it is desirable to form 5-50 micrometers preferably, so that it may become the range of 10-40 micrometers. In this invention, it is desirable to make a charge transportation layer contain a hindered amine system compound or a hindered phenol system compound as an antioxidant. Since a hindered amine system compound and a hindered phenol system compound are not influenced by the attributive substituent, a well-known compound can be widely used for them. The total addition of an antioxidant has 0.01 - 10% of the weight of the desirable range of the whole layer added.

[0026] Although a sensitization layer is formed by mixing to a suitable solvent, distributing the phthalocyanine pigment, the charge transportation ingredient, and membrane formation nature resin which prepared into the production process and were produced, and applying the above-mentioned ozone exposure down stream processing when a sensitization layer has monolayer structure, as for thickness, it is desirable to form 5-50 micrometers preferably, so that it may become the range of 10-40 micrometers. Moreover, as for the compounding ratio of 1:20-5:1, a phthalocyanine pigment, and a charge transportation ingredient, setting about to 1:10 to 10:1 is [ the compounding ratio of a charge transportation ingredient and membrane formation nature ] desirable.

[0027] As the method of application for forming the above-mentioned sensitization layer, well-known approaches, such as a spray coating method, a wire bar coating method, a dip coating method, a bead coating method, and the curtain coating method, can be used. On a conductive base, an under-coating layer may be prepared if needed. As an under-coating layer, the layer which consists of well-known things, such as organometallic compounds, such as organic layers, such as inorganic layers, such as aluminum anodized coating, an aluminum oxide, and an



aluminum hydroxide, polyvinyl alcohol, polyethylene, polyacrylic acid, celluloses, polyurethane, polyimide, and a polyamide, a zirconium chelate compound, a zirconium alkoxide compound, a titanyl chelate compound, and a titanyl alkoxide compound, and a silane coupling agent, for example can be used. As for the thickness of an under-coating layer, it is preferably most effective to set [ 0.01-20-micrometer ] it as the range of 0.0.1-10 micrometers.

[0028] This invention may cover a protective layer on a sensitization layer front face if needed further. A protective layer makes a conductive ingredient contain in suitable binding resin, and is formed. As a conductive ingredient, although metallic oxides, such as aromatic series amino compounds, such as a metallocene compound [ , such as a dimethyl ferrocene ], N, and N'-screw-(m-tolyl) benzidine, antimony oxide, tin oxide, titanium oxide, indium oxide, and tin-oxide-antimony oxide, can be used, it is not limited to these. Moreover, as binding resin used for this protective layer, what was illustrated as the above-mentioned binding resin can be used. As for the above-mentioned protective layer, it is desirable to constitute so that the electric resistance may serve as 10<sup>9</sup> - 10<sup>14</sup> ohm-cm. 0.5-20 micrometers of thickness of a protective layer are preferably set as the range of 1-10 micrometers.

[0029]

[Example] Hereafter, an example explains this invention to a detail further. In addition, in an example etc., all the "sections" means the "weight section."

The synthetic example 1 (composition of an alpha type non-metal phthalocyanine)

It was made to react, stirring the o-phthalodinitrile 100 section and the piperidine 10 section in 200 degrees C in the chlorotoluene 300 section for 10 hours, and the purplish red color crystal was obtained. Subsequently, after an acid and alkali washed and washing by the methanol, N,N-dimethylformamide, and N-methyl pyrrolidone, it dried and the rough nothing metal phthalocyanine was obtained. It fully dissolves in the sulfuric-acid (97% of concentration) 200 section which cooled the rough nothing metal phthalocyanine 10 obtained section at 0-5 degrees C, and it was dropped into the pure water of the 2000 sections, and was made to re-deposit. After filtering this and washing by alkali, the methanol, N,N-dimethylformamide, and N-methyl pyrrolidone further, it dried and the alpha type non-metal phthalocyanine 90 section was obtained.

[0030] After performing ozone exposure processing for 30 minutes by 0.1 ppm using the ozone processor of the structure which shows the alpha type non-metal phthalocyanine 10 section obtained in the example 1 of example 1 composition in drawing 1 R> 1, the magnetic ball mill performed grinding processing for four days with the X type non-metal phthalocyanine pigment 0.5 section, and the X type non-metal phthalocyanine pigment with a mean particle diameter of 0.10 micrometers was obtained.

[0031] In two to example 6 example 1, the X type non-metal phthalocyanine pigment with a mean particle diameter of 0.10 micrometers was produced like the example 1 except having set ozone exposure processing conditions as for 0.1 ppm and 10 minutes, 0.5 ppm and between, 1.0 ppm and between, 10 ppm and between, and 50 ppm and between. [ 30 minute ] [ 30 minute ] [ 30 minute ] [ 30 minute ]

In example of comparison 1 example 1, the X type non-metal phthalocyanine pigment with a mean particle diameter of 0.10 micrometers was produced like the example 1 except having not performed ozone exposure processing.

[0032] In the solution dissolved in the n-butyl alcohol 152 section, the example A polyvinyl-butylal-resin (trade name: S lek BM-1, Sekisui Chemical Co., Ltd. make) 8 section The 50% toluene solution (trade name: ZC-540, Matsumoto intersection trading company make) 100

section of TORIBUTOKISHI zirconium acetylacetonate, The solution which mixed the gamma-aminopropyl triethoxysilane (trade name: A1100, Nippon Unicar make) 10 section and the n-butyl alcohol 130 section was added into the above-mentioned polyvinyl-butyril-resin solution, was stirred, and the coating liquid for under-coating layers was produced. The dip painting cloth of this coating liquid was carried out on the aluminium sheet of 50-micrometer thickness, it carried out stoving for 10 minutes in 150 degrees C, and the under-coating layer of 1.0 micrometers of thickness was formed. On the other hand, the X type non-metal phthalocyanine pigment 1 section obtained in the solution made to dissolve the polyvinyl-butyril-resin (trade name: S lek BM-S, Sekisui Chemical Co., Ltd. make) 1 section in the n-butyl acetate 100 section and the example 1 was mixed, with the glass bead, distributed processing was carried out by the sand mill for 3 hours, and the coating liquid for charge generating stratification was prepared. The dip painting cloth of the obtained coating liquid was carried out on said under-coating layer, it carried out stoving for 10 minutes at 100 degrees C, and the charge generating layer of 0.20 micrometers of thickness was formed. Next, the charge transportation layer was formed on the formed charge generating layer. The N, N'-diphenyl-N, N'-screw (3-methylphenyl)-[1 and 1'-biphenyl]-4, and 4'-diamine 4 section is used as a charge transportation ingredient. Namely, with the polycarbonate Z resin 6 section It was made to dissolve in the monochlorobenzene 40 section, and the obtained solution was applied on said charge generating layer with dip painting cloth equipment, stoving was carried out for 40 minutes at 120 degrees C, the charge transportation layer of 20 micrometers of thickness was formed, and the electrophotography photo conductor was produced.

[0033] In the example B-F example A, the electrophotography photo conductor was produced like Example A instead of the X type non-metal phthalocyanine pigment of an example 1, respectively except having used the X type non-metal phthalocyanine pigment of examples 2-6. In the example of comparison A example A, the electrophotography photo conductor was produced like Example A instead of the X type non-metal phthalocyanine pigment of an example 1 except having used the X type non-metal phthalocyanine pigment of the example 1 of a comparison.

[0034] The following measurement was performed in order to evaluate the electrophotographic properties of the above-mentioned electrophotography photo conductor. Use a product mask and it sets under the environment of 20 degrees C and 50%RH. an electrostatic tracing paper testing device (EPA8200: the Kawaguchi electrical machinery company make) -- using -- the electrophotography photo conductor of a sample -- the facet of 20mmphi -- - Set the halogen lamp light which carried out the spectrum to 780nm using the interference filter after carrying out negative electrification of the electrophotography photo conductor by 5.0kV corona discharge on a photo conductor front face, and they are 5.0 microwatt/cm<sup>2</sup>. As it became, it adjusted and irradiated. Initial surface potential V<sub>0</sub> at that time (V) and V<sub>0</sub> One half Rest potential V<sub>R</sub> 10 seconds after reduction-by-half light exposure E<sub>1/2</sub>, and (μJ/cm<sup>2</sup>) exposure until it becomes (V) was measured. Moreover, V<sub>0</sub> after repeating above-mentioned electrification and exposure 1000 times, E<sub>1/2</sub>, and V<sub>R</sub> Even if attached, it measured, respectively. Furthermore, the condition after one-month storage of the coating liquid for charge generating layers was observed. These results are shown in Table 1.

[0035]

[Table 1]

感光体	電荷発生 材料	オゾン暴露 処理条件		電荷発生 層塗布液 の1ヶ月 後の状態	感光体特性					
		濃度 (ppm)	時間 (h)		初 期			1000回目		
					V0 (V)	E1/2 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	VR (V)	V0 (V)	E1/2 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	VR (V)
実施例A	実施例1	0.1	30	正常	-495	1.74	-76	-498	1.70	-79
実施例B	実施例2	0.1	10	正常	-497	1.50	-74	-500	1.46	-78
実施例C	実施例3	0.5	30	正常	-493	1.58	-73	-496	1.55	-77
実施例D	実施例4	1.0	30	正常	-499	1.85	-80	-502	1.82	-85
実施例E	実施例5	10	30	正常	-498	1.94	-81	-503	1.94	-84
実施例F	実施例6	50	30	正常	-497	2.12	-86	-505	2.07	-90
比較例A	比較例1	—	—	正常	-495	1.48	-75	-498	1.40	-85

The synthetic example 2 (composition of an I-beam chloro gallium phthalocyanine)

After putting in the 1 and 3-diimino iso indoline 30 section and the 3 gallium-chloride 9.1 section into the dimethyl sulfoxide 230 section and making it react in 150 degrees C for 4 hours, the product was carried out the \*\* exception and the rough crystal 28 section of an I-beam chloro gallium phthalocyanine was obtained by drying this after washing with a methanol.

[0036] With the same ozone processor as what used the rough I-beam chloro gallium phthalocyanine 10 section obtained in the example 2 of example 7 composition in the example 1, after carrying out ozone exposure processing for 30 minutes by 50 ppm, it put into the pot made from an alumina with the bead 100 made from 12mmphi alumina section. The vibration mill (MB-1 mold, CHUO KAKOHKI CO., LTD. make) was equipped with this, dry grinding of 100 hours was performed, and the chloro gallium phthalocyanine pigment with a mean particle diameter of 0.02 micrometers was obtained. The powder X diffraction Fig. of the obtained chloro gallium phthalocyanine pigment is shown in drawing 2.

[0037] Dry grinding by the vibration mill was performed like the example 7, without performing ozone exposure processing for the rough I-beam chloro gallium phthalocyanine 10 section obtained in the example 2 of example 8 composition. After having carried out ball milling in the room temperature among the dimethyl sulfoxide 50 section for 24 hours with the glass bead 60 section of 5mmphi with the same ozone processor as what used the chloro gallium phthalocyanine pigment 5 obtained section in the example 1 after performing ozone exposure processing for 30 minutes by 50 ppm, and washing this in the ethyl-acetate 3000 section, it dried and the II mold chloro gallium phthalocyanine pigment 4.5 section with a mean particle diameter of 0.08 micrometers was obtained.

[0038] In example of comparison 2 example 7, the chloro gallium phthalocyanine pigment with a mean particle diameter of 0.08 micrometers was produced like the example 7 except having not performed ozone exposure processing.

In example of comparison 3 example 8, the chloro gallium phthalocyanine pigment with a mean particle diameter of 0.08 micrometers was produced like the example 8 except having not performed ozone exposure processing.

[0039] In Example G and the H example A, the electrophotography photo conductor was produced like Example A instead of the X type non-metal phthalocyanine pigment of an example

1, respectively except having used the chloro gallium phthalocyanine pigment of an example 7 or an example 8.

In the example B of a comparison, and the C example A, the electrophotography photo conductor was produced like Example A instead of the X type non-metal phthalocyanine pigment of an example 1, respectively except having used the chloro gallium phthalocyanine pigment of the example 2 of a comparison, or the example 3 of a comparison.

[0040] The above-mentioned approach estimated the above-mentioned electrophotography photo conductor. The result is shown in Table 2.

[Table 2]

感光体	電荷発生 材料	オゾン暴露 処理条件		電荷発生 層塗布液 の1ヶ月 後の状態	感光体特性					
		濃度 (ppm)	時間 (分)		初 期			1000回目		
					V0 (V)	E1/2 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	VR (V)	V0 (V)	E1/2 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	VR (V)
実施例G	実施例7	50	30	正常	-490	1.67	-79	-498	1.63	-83
実施例H	実施例8	50	10	正常	-492	1.50	-78	-500	1.45	-88
比較例B	比較例2	—	—	正常	-495	1.05	-72	-505	1.01	-85
比較例C	比較例3	—	—	正常	-491	0.84	-73	-498	0.80	-87

The synthetic example 3 (composition of an I-beam hydroxy gallium phthalocyanine)

After dissolving the rough crystal 3 section of the I-beam chloro gallium phthalocyanine produced in the synthetic example 2 in the concentrated-sulfuric-acid 90 section, the obtained solution was dropped at the mixed solution of the aqueous ammonia 180 section and the distilled water 60 section 25%, and the crystal was deposited. With distilled water, the hydroxy gallium phthalocyanine which deposited is fully washed, was dried, and the I-beam hydroxy gallium phthalocyanine 2.6 section was obtained.

[0041] With the same ozone processor as what used the I-beam hydroxy gallium phthalocyanine 2 section produced in the example 3 of example 9 composition in the example 1, after carrying out ozone exposure processing for 60 minutes by 100 ppm, wet-grinding processing was performed with the ball mill with the N.N-dimethylformamide 38 section for 24 hours. Subsequently, after washing using ethyl acetate, it dried and the V type hydroxy gallium phthalocyanine pigment 1.9 section with a mean particle diameter of 0.10 micrometers was obtained.

In example of comparison 4 example 9, the V type hydroxy gallium phthalocyanine pigment with a mean particle diameter of 0.10 micrometers was produced like the example 9 except having not performed ozone exposure processing.

[0042] The wet honing process of the example 140mmphix319mm aluminum pipe was carried out, and surface roughening was carried out so that center line average-of-roughness-height Ra might be set to 0.15 micrometers. Subsequently, on this, the coating liquid for under-coating layers used in the Example A was applied like Example A, and the under-coating layer was formed. Next, beforehand, the V type hydroxy gallium phthalocyanine pigment 2 section obtained in the example 9 was added to the solution made to dissolve the vinyl chloride vinyl acetate copolymer resin (trade name: VMCH, made in Union Carbide) 2 section in the n-butyl acetate 100 section, it distributed by the sand mill in it for 24 hours, the solution was diluted with

n-butyl acetate in it, and the coating liquid for charge generating stratification of 3 % of the weight of solid content concentration was prepared in it. The obtained coating liquid was applied with the ring spreading machine on said under-coating layer, carried out stoving for 10 minutes in 100 degrees C, and the charge generating layer of 0.17 micrometers of thickness was formed. Furthermore, the electrophotography photo conductor was produced by applying the coating liquid for charge transportation layers used in the Example A like Example A, and forming a charge transportation layer on the above-mentioned charge generating layer.

[0043] In the example D example I of a comparison, the electrophotography photo conductor was produced like Example I instead of the V type hydroxy gallium phthalocyanine pigment of an example 9 except having used the V type hydroxy gallium phthalocyanine pigment of the example 4 of a comparison.

[0044] In order to evaluate the above-mentioned electrophotography photo conductor, the laser beam printer (XP-11, Fuji Xerox make) was used, and the following measurement was performed. This actuation is charged with the scorotron electrification vessel of grid applied-voltage-600V under a low-humidity/temperature environment (10 degrees C, 15%RH). (A), 780nm semiconductor laser is used and they are 5.0 mJ/m<sup>2</sup> after 1 second. It exposes by irradiating light and they are 50 mJ/m<sup>2</sup> after 2 seconds to (B) and a pan. The process of (C) which discharges electricity by irradiating red LED light performed potential measurement of each part. In this case, potential VH of (A) It is possible to make contrast high, since the acceptance potential of a photo conductor is high, so that it is high, and it is the potential VL of (B). It is high sensitivity, so that it is low, and it can be estimated that there is so little rest potential that the potential VRP of (C) is low, and an image memory and fogging are few electrophotography photo conductors. Next, same measurement was performed under the high-humidity/temperature environment (30 degrees C, 90%RH), and the environmental variation was measured. Moreover, image quality (resolution) was evaluated to these electrophotography photo conductors using the laser beam printer (XP-15, Fuji Xerox make). Furthermore, in order to evaluate dispersibility of the coating liquid for charge generating layers, the charge generating layer was formed on the glass plate, what floc is not regarded as by microscope observation was made good, floc was observed and that with which the paint film front face feels rough was made into the defect. These results are shown in Table 3.

[0045]

[Table 3]

感光体	電荷発生 材料	オゾン暴露 処理条件		感 光 体 特 性						画質	分散 性
		濃度 (ppm)	時間 (m)	低温低湿環境 (10℃、15%)			高温高湿環境 (30℃、90%)				
				VH (V)	VL (V)	VRP (V)	VH (V)	VL (V)	VRP (V)		
実施例 I	実施例 9	100	60	-592	-143	-58	-587	-136	-48	良好	良好
比較例 D	比較例 4	—	—	-589	-85	-41	-580	-71	-36	不良	良好

The synthetic example 4 (composition of amorphous titanylphthalocyanine)

After it filtered the product after putting in 1, the 3-diimino iso indoline 3 section, and the titanium tetra-butoxide 1.7 section into the 1-chloronaphthalene 20 section and making it react in 190 degrees C for 5 hours, and aqueous ammonia, water, and an acetone washed, it dried and the rough titanylphthalocyanine 4.0 section was obtained. After pouring into the iced water 1300

section and filtering the sludge of titanylphthalocyanine, after dissolving the rough titanylphthalocyanine 2.0 obtained section in the concentrated-sulfuric-acid 100 section 97%, and rare aqueous ammonia and water washing, it dried and the amorphous titanylphthalocyanine of the 1.6 sections was obtained.

[0046] Ozone exposure processing of the amorphous titanylphthalocyanine 1.0 section produced in the example 4 of example 10 composition was carried out for 30 minutes by 200 ppm with the same ozone processor as what was used in the example 1. Then, after stirring in 50 degrees C in the mixed solvent of the water 10 section and the monochlorobenzene 1 section for 1 hour, filter and it dries after washing with a methanol and water. At least 9.5 degrees of the Bragg angle ( $2\theta \approx 0.2$  degree), 14.3 degrees, The titanylphthalocyanine pigment 0.9 section of 0.09 micrometers of mean diameters which show a diffraction peak to 18.0 degrees, 24.0 degrees, and 27.3 degrees, and do not show a diffraction peak to 6.8 degrees, 7.5 degrees, 11.7 degrees, and 28.6 degrees was obtained.

[0047] In example of comparison 5 example 10, the titanylphthalocyanine pigment of 0.09 micrometers of mean diameters was produced like the example 10 except having not performed ozone exposure processing.

The alpha mold titanylphthalocyanine pigment 0.5 section and the beta mold titanylphthalocyanine pigment 0.5 section which have not carried out example of comparison 6 ozone exposure processing were mixed, and the titanylphthalocyanine mixing pigment 1 section of 0.09 micrometers of mean diameters was produced.

[0048] In the example J example I, the electrophotography photo conductor was produced like Example I instead of the V type hydroxy gallium phthalocyanine pigment of an example 9 except having used the titanylphthalocyanine pigment of an example 10.

[0049] In the example of comparison E example I, the electrophotography photo conductor was produced like Example I instead of the V type hydroxy gallium phthalocyanine pigment of an example 9 except having used the titanylphthalocyanine pigment of the example 5 of a comparison.

In the example of comparison F example I, the electrophotography photo conductor was produced like Example I except having used the mixture of the alpha mold titanylphthalocyanine pigment 0.5 section in which the example 6 of a comparison has not carried out ozone exposure processing instead of and the beta mold titanylphthalocyanine pigment 0.5 section. [ the V type hydroxy gallium phthalocyanine pigment of an example 9 ]

[0050] The above-mentioned approach estimated the above-mentioned electrophotography photo conductor. The result is shown in Table 4.

[0051]

[Table 4]

感光体	電荷発生 材料	オゾン暴露		感 光 体 特 性						画質	分散 性
		処理条件		低温低湿環境 (10℃、15%)			高温高湿環境 (30℃、90%)				
		濃度 (ppm)	時間 (n)	VH (V)	VL (V)	VRP (V)	VH (V)	VL (V)	VRP (V)		
実施例 J	実施例10	200	30	-592	-153	-65	-571	-116	-37	良好	良好
比較例 E	比較例 5	—	—	-589	-94	-62	-565	-52	-33	不良	良好
比較例 F	比較例 6	—	—	-580	-156	-78	-556	-112	-47	不良	不良

[0052]

[Effect of the Invention] Sensibility can adjust broadly the phthalocyanine pigment manufactured by this invention, and it excels in the dispersibility in a resin dispersant, or the storage stability of dispersion liquid, and has good electrophotographic properties. Moreover, the art of the phthalocyanine pigment of this invention has simple down stream processing, and it can perform sensitivity settling, without carrying out a cost rise. Therefore, according to this invention, it is possible to double the sensibility of an electrophotography photo conductor with the demand sensibility of an electrophotography process so that the image of clear image quality may be obtained. Furthermore, the electrophotography photo conductor of this invention has good resolution, is excellent in gradation nature, and shows the image of clear image quality. Therefore, the electrophotography photo conductor of this invention can be applied to digital type electrophotography equipments, such as various printers, such as a laser beam printer, an LED printer, and a CRT printer, a copying machine, FAX, a digital compound machine, and a full colour copying machine, and other electrophotography applicable fields.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60979

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 0 9 B 47/04

C 0 9 B 47/04

67/04

67/04

67/46

67/46

A

G 0 3 G 5/06

3 7 1

G 0 3 G 5/06

3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-224689

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月21日

(71) 出願人

000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者

本郷 和哉

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(74) 代理人

弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フタロシアニン顔料の処理方法およびそれを用いた電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 フタロシアニン顔料における感度の調整が広範囲で可能となり、樹脂分散液中の分散性および分散液の保管安定性に優れ、良好な電子写真特性を有し、製造工程が簡単で、コスト・アップすることのないフタロシアニン顔料およびその処理方法を提供する。良好な解像度を有し、階調性に優れ、鮮明な画質の画像を形成する電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 粗フタロシアニン化合物を粉砕処理して顔料化する前または後に粗フタロシアニン化合物に対してオゾン雰囲気下で暴露処理を施す。例えば、粗フタロシアニン化合物をアシッド・ペースト処理した後に、オゾン雰囲気下で暴露処理し、次いで粉砕処理する。このように処理されたフタロシアニン顔料は、電子写真感光体の感光層に含有させて、感度調整された電子写真感光体を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗フタロシアニン化合物を粉砕処理して微粒子化するフタロシアニン顔料の処理方法において、粗フタロシアニン化合物を粉砕処理する前または後に該粗フタロシアニン化合物に対してオゾン雰囲気下でオゾン暴露処理を施すことを特徴とするフタロシアニン顔料の処理方法。

【請求項2】 粗フタロシアニン化合物をアシッド・ペースト処理した後に、オゾン雰囲気下でオゾン暴露処理を施し、次いで粉砕処理することを特徴とする請求項1記載のフタロシアニン顔料の処理方法。

【請求項3】 粗フタロシアニン化合物を粉砕処理した後に、オゾン雰囲気下でオゾン暴露処理を施し、次いで湿式処理することを特徴とする請求項1記載のフタロシアニン顔料の処理方法。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の処理方法により得られたフタロシアニン顔料。

【請求項5】 導電性基体上に感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が請求項4記載のフタロシアニン顔料を含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フタロシアニン顔料の処理方法及びその処理方法によって得られたフタロシアニン顔料を感光層中に含有する電子写真感光体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 フタロシアニン化合物は、機能材料として様々な分野で活用されており、青色又は緑色系の顔料および染料として用いられる他、電子写真感光体、光ディスク、太陽電池、センサー、脱臭剤、抗菌剤、非線形光学材料等、幅広い分野で活発に研究開発が行われている。特に、電子写真感光体に用いられるフタロシアニン顔料については、感光波長領域を近赤外線半導体レーザーの波長まで伸ばし、高い感度を有するものも既に実用化されており、レーザー・プリンターおよびフルカラー複写機等のデジタル記録用感光体の電荷発生材料として、その結晶型と電子写真特性を中心に数多くの報告がなされている。

【0003】 一般に、フタロシアニン顔料は、製造方法、処理方法の違いにより幾つかの結晶型を示し、この結晶型の違いがフタロシアニン顔料の光電変換特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。フタロシアニン顔料の結晶型については、例えば、銅フタロシアニン顔料についてみると、安定型の $\beta$ 型以外に、 $\alpha$ 、 $\epsilon$ 、 $\chi$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 等の結晶型が知られており、これらの結晶型は、機械的歪力、硫酸処理、有機溶剤処理および熱処理等により、相互に転移が可能であることが知られている（例えば米国特許第2,770,629号、同3,160,635号、同第3,708,292号および同3,35

7,989号明細書）。また、無金属フタロシアニン顔料では、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\epsilon$ 、 $\delta$ およびX等の結晶型が知られている。さらに、ガリウムフタロシアニン顔料についても、その結晶型と電子写真特性について多くの報告がなされており、特開平5-98181号公報には、特定のブラッグ角度に回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン顔料およびそれを用いた電子写真感光体が、さらに特開平5-263007号公報および特開平7-53892号公報には、非常に高感度なヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料およびそれを用いた高感度な電子写真感光体が記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、フタロシアニン顔料を電荷発生材料として用いる電子写真感光体の感度は、使用するフタロシアニン顔料によりほぼ確定してしまうため、電子写真感光体の設計の際には、電子写真プロセスが要求する感度に見合ったフタロシアニン顔料の選択が必要となる。しかしながら、場合によっては、電子写真プロセスの要求感度と電子写真感光体の感度が必ずしも一致せず、細線の太りや細り、又はかよりの問題を発生する場合があります。高品位な画像形成を達成するためには、電荷発生材料の選択に制限があった。さらに、個人ユーザや小規模なオフィス等の市場で使用される汎用の小型レーザー・プリンターおよび高解像度を要求されるフルカラー複写機用の電子写真感光体については、高感度の電子写真感光体を用いた場合、解像度が低下したり、中間調の再現性が悪化するという問題を有しているため、高感度のフタロシアニン顔料をそのまま電荷発生材料として使用するには制限があった。電子写真感光体を所望の感度に調整するためには、例えば電荷発生材料を樹脂分散系で用いる場合、使用する結着樹脂または溶剤を変更する等の方法が知られているが、結着樹脂および溶剤は、感光体の構成上または生産上の制約を受け、使用できるものが限定されるため、実際に要求された感度に調整することは難しい。一方、複数のフタロシアニン顔料を混合して用いることによって、感度調整を行うことも報告されている。例えば、特開昭62-27227号公報には、 $\alpha$ 型および $\beta$ 型チタニルフタロシアニン顔料を用いることが、また特開平2-183261号公報には、ブラッグ角( $2\theta$ ) =  $7.6^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.6^\circ$ 、 $13.2^\circ$ 、 $15.2^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.4^\circ$  および  $28.7^\circ$  に回折ピークを与える結晶を有するチタニルフタロシアニン顔料と  $27.3^\circ$  にピークを与える結晶型を有するチタニルフタロシアニン顔料とを混合することが記載されており、異なる結晶型のチタニルフタロシアニン顔料を混合し、その混合比率を変化させてその感度を調整することが知られている。また、特開平2-280169号公報には、チタニルフタロシアニン顔料に無金属フタロシアニン顔料、銅フタロシアニン顔

料等の多種のフタロシアニン顔料を混合し、感度を調整することが示されている。

【0005】しかしながら、上記の公報等に示される電子写真感光体は、感度調整範囲が必ずしも十分ではなく、樹脂分散系で使用する際に、分散性や分散液の保管安定性が実用上満足できるものではない、繰り返し使用時の電位変動が大きい、さらに、高温および低温環境下での特性が大きく変動する等の問題があった。また、製造工程が複雑化したり、コスト・アップするという問題を有していた。

【0006】本発明は、従来の技術における上記のような問題点を解消するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、フタロシアニン顔料における感度の調整が広範囲で可能となり、樹脂分散液中の分散性および分散液の保管安定性に優れ、良好な電子写真特性を有し、製造工程が簡単で、コスト・アップすることのないフタロシアニン顔料およびその処理方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、鮮明な画質の画像が得られるように、電子写真感光体の感度を電子写真プロセスの要求感度に合わせることが可能な電子写真感光体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、フタロシアニン化合物の微粒子化工程中に、オゾン雰囲気下で処理する工程を設けることによって、フタロシアニン顔料の感度を制御し、電子写真プロセスの要求感度に適合させるとともに、樹脂分散液中の分散性および保管安定性を損なうことなく、安定した電子写真特性が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、粗フタロシアニン化合物を粉砕処理して微粒子化するフタロシアニン顔料の処理方法であって、粗製フタロシアニン化合物を粉砕処理する前または後に、粗フタロシアニン化合物に対してオゾン雰囲気下でオゾン暴露処理を施すことを特徴とする。本発明のフタロシアニン顔料は、上記の処理方法によって得られたものであって、本発明の電子写真感光体は、導電性基体の上に設けた感光層中に上記のフタロシアニン顔料を含有させたことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のフタロシアニン顔料の処理方法は、フタロシアニン化合物の顔料化工程中、粉砕処理の前または後に、粗フタロシアニン化合物をオゾン雰囲気下にさらすためのオゾン暴露処理を行う工程を設けたものである。電子写真感光体用のフタロシアニン顔料の処理方法としては、①粗フタロシアニンをアシッド・ペースト処理し、次いで湿式処理する方法、②合成によって得られた粗フタロシアニン化合物を粉砕処理する方法、③粗フタロシアニン化合物を粉砕処理して微粒化し、次いで湿式処理する方法等が主要な処理方法であるが、本発明のフ

タロシアニン顔料の処理方法においては、上記の粉砕処理による顔料化プロセス中にオゾン暴露処理工程を設けたものであり、具体的には、(1)粗フタロシアニン化合物をアシッド・ペースト処理した後、オゾン雰囲気下でオゾン暴露処理を施し、次いで粉砕処理する、(2)粗フタロシアニン化合物をオゾン雰囲気下でオゾン暴露処理を施した後、粉砕処理する、(3)粗フタロシアニン化合物を粉砕処理して微粒化した後、オゾン雰囲気下でオゾン暴露処理を施し、次いで湿式処理する場合をあげることができる。

【0010】本発明において、処理対象となる原料の粗フタロシアニン化合物は、公知の方法によって合成される。例えば、粗金属フタロシアニン化合物の合成法としては、ジイミノイソインドリンと金属塩化物とを有機溶剤の存在下で加熱するジイミノイソインドリン法、フタロニトリルと金属塩化物とを加熱融解または有機溶剤の存在下で加熱するフタロニトリル法、無水フタル酸と尿素および金属塩化物とを加熱融解または有機溶剤の存在下で加熱するワイラー法、シアノベンズアミドと金属塩とを高温で反応させる方法、ジリチウムフタロシアニンと金属塩とを反応させる方法等により製造することができる。また、粗無金属フタロシアニンの合成法としては、 $\alpha$ -フタロジニトリルまたはジイミノイソインドリンを強塩基触媒の存在下で適当な溶媒を用いて反応させる方法等により製造できる。これらの合成方法において使用する溶剤としては、 $\alpha$ -クロロナフタレン、 $\beta$ -クロロナフタレン、 $\alpha$ -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド等の反応不活性な高沸点の溶剤が好ましい。

【0011】本発明は、上記の合成方法により得られた粗フタロシアニン化合物を、電子写真感光体用顔料として用いるために顔料化するプロセス中に、以下のようなオゾン雰囲気下でのオゾン暴露処理工程を設けたものである。オゾン暴露処理を施すためのオゾン処理装置は、例えば図1に示すような攪拌翼6を設けた処理容器1内に使用される。すなわち、攪拌翼6を設けた処理容器1内に、処理するフタロシアニン化合物7を投入し、オゾン発生装置2より発生させたオゾンを含む空気を送り込み、排気口より排出される空気中のオゾン濃度をオゾン濃度計3で測定しながらオゾン暴露処理を行うものである。なお、4はオゾンフィルター、5はモーターである。フタロシアニン化合物をより効率よく処理するために、容器全体が振動または回転するような機構のオゾン処理装置を使用することもできる。

【0012】オゾン雰囲気中のオゾン濃度は、特に限定されないが、オゾン濃度を高くするほど、感度が低下しやすいため、短時間でオゾン暴露処理することができ

る。実用的なオゾン濃度としては、0.01ppm以上であるのが好ましく、より好ましくは0.1ppmないし500ppmの範囲である。一方、オゾン暴露処理に要する時間は、処理するフタロシアニン化合物の種類や重量に応じて適宜決定されるが、例えば0.1ppmのオゾン濃度であれば、1分以上、好ましくは10分以上の処理時間が好ましい。

【0013】本発明の一実施態様においては、上記の方法によりオゾン暴露処理を施した後、フタロシアニン化合物を粉砕処理することにより微粒子化して、分散性に優れたフタロシアニン顔料が得られるが、多くの場合、粉砕処理によって結晶変換を伴うものである。粉砕処理には、溶剤を使用せずに行う乾式粉砕と溶剤を使用する湿式粉砕があるが、本発明においては、いずれの方法でも使用することができる。乾式粉砕に使用する装置としては、振動ミル、自動乳鉢、サンドミル、ダイノミル、コボールミル、アトライター、遊星ボールミル、ボールミル等があげられる。乾式粉砕後のフタロシアニン顔料の平均粒径は、粉砕時間を調整して、0.5 $\mu$ m以下、好ましくは0.3 $\mu$ m以下になるようにするのが好ましい。一方、湿式粉砕に使用する装置としては、上記乾式粉砕における装置が使用できるほか、攪拌槽、超音波分散機、高圧ホモジナイザー等が使用できる。湿式粉砕に使用できる溶剤としては、ベンジルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、トルエン、モノクロロベンゼン、酢酸n-ブチル、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、水、およびこれらの溶剤の2種以上の混合物等、公知の溶剤があげられる。これらの溶剤は、フタロシアニン顔料1重量部に対して1~200重量部、好ましくは10~100重量部の範囲で用いられる。また、湿式粉砕の処理時間は、乾式粉砕と同様に平均粒径が0.5 $\mu$ m以下、好ましくは0.3 $\mu$ m以下になるように調整する。湿式処理の温度は、0℃~溶剤の沸点、好ましくは10~80℃の範囲から選択される。

【0014】また、本発明の他の実施態様においては、粗フタロシアニン化合物を粉砕処理して微粒化した後、オゾン雰囲気下でオゾン暴露処理を行い、次いで湿式処理することもできる。合成により得られた粗フタロシアニン化合物は、粉砕処理により微粒化してから湿式処理することにより、フタロシアニン顔料の結晶変換が容易となり、湿式処理において使用する溶剤の選択によって、高感度から低感度まで広範囲にわたるフタロシアニン顔料を製造することができるが、本発明においては、湿式処理の前工程としてオゾン雰囲気下でのオゾン暴露処理を行うことによって、より微妙な感度の調整が可能となり、最適な感度に制御することができる。このときの粉砕処理、オゾン暴露処理および湿式処理は、上記した方法と同様に行うことができる。

【0015】本発明のさらに他の実施態様においては、

粗フタロシアニン化合物をアシッド・ペースト処理した後、オゾン雰囲気下でオゾン暴露処理を施し、次いで湿式処理することもできる。粗フタロシアニン化合物をアシッド・ペースト処理することによって、微粒化すると同時に非晶質または低結晶化度のフタロシアニン結晶に変換することができる。これをさらに湿式処理して結晶変換することにより、フタロシアニン顔料を製造することができるが、本発明においては、アシッド・ペースト処理後にオゾン雰囲気下でのオゾン暴露処理を行うことにより、感度の微調整を可能にして、最適な感度に制御することができる。上記のアシッド・ペースト処理とは、粗フタロシアニン化合物を硫酸に溶解するか、硫酸塩にしたものをアルカリ水溶液、水または氷水中に注ぎ、再析出させる方法を意味する。アシッド・ペースト処理に用いる硫酸としては、濃度70~100%、好ましくは95~100%のものが使用される。アシッド・ペースト処理後のオゾン雰囲気下でのオゾン暴露処理および湿式処理は、上記と同様の方法で行うことができる。

【0016】本発明は、上記のように粗フタロシアニン化合物を顔料化するプロセス中に、オゾン暴露処理工程を設けたものであり、オゾン暴露処理条件を調整することにより任意の感度に調整することが可能となる。オゾン暴露処理を施したフタロシアニン顔料は、顔料の一部がオゾンと反応して酸化されるため光電変換効率が低下し、感度が低下する。オゾン暴露処理時のオゾン濃度が高く処理時間が長い程、オゾンと反応する割合が増えるため、オゾン暴露処理条件を調節することによって感度をコントロールすることができる。また、オゾン暴露処理を施したフタロシアニン顔料は、結晶型または粒径等の感度以外の特性に変化がないため、オゾン暴露処理により塗布液の分散性の低下および電子写真感光体の環境安定性の低下を引き起こすことなく、低感度化することができる。

【0017】次に、本発明の処理方法により得られるフタロシアニン顔料を感光層に含有する電子写真感光体について説明する。本発明の電子写真感光体は、オゾン暴露処理工程を製造工程中に設けて得られたフタロシアニン顔料を感光層に含有させるものである。本発明において、電荷発生材料として用いるフタロシアニン顔料としては、既知のものをすべて使用することができるが、その中でもX型無金属フタロシアニン顔料、クロロガリウムフタロシアニン顔料、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料およびチタニウムフタロシアニン顔料が好ましく、その中でもX型無金属フタロシアニン顔料、特定の結晶型を有するクロロガリウムフタロシアニン顔料、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料およびチタニウムフタロシアニン顔料が特に好ましい。

【0018】本発明の電子写真感光体に用いるX型無金属フタロシアニン顔料は、公知の方法で製造される粗 $\beta$

型無金属フタロシアニンまたは粗 $\alpha$ 型無金属フタロシアニンをアシッド・ペースト処理して、 $\alpha$ 型無金属フタロシアニン顔料とした後、オゾン暴露処理を施し、さらに溶剤処理を行うことによって製造することができる。

【0019】本発明の電子写真感光体に用いるクロロガリウムフタロシアニン顔料としては、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.4^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$ および $28.3^\circ$ に強い回折ピークを有するものであり、公知の方法で製造される粗クロロガリウムフタロシアニンを、上記公知の粉砕装置を使用して機械的に乾式粉砕するか、乾式粉砕した後、溶剤と共に上記処理装置を用いて湿式処理を行うことによって製造することができ、オゾン暴露処理は乾式粉砕前または湿式処理前に行えばよい。

【0020】本発明の電子写真感光体に用いるヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料としては、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$ および $28.3^\circ$ に強い回折ピークを有するものであり、公知の方法で製造される粗クロロガリウムフタロシアニンを、アシッド・ペースト処理した後、オゾン暴露処理を施し、さらに溶剤処理を行うことによって製造することができる。本発明において、オゾン暴露処理はアシッド・ペースト処理の前に行うこともできるが、感度の制御範囲がやや狭まるため、アシッド・ペースト処理後に行う方がより効果的である。

【0021】本発明の電子写真感光体に用いるチタニルフタロシアニン顔料としては、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $27.3^\circ$ に強い回折ピークを有するものであり、公知の方法で製造される粗チタニルフタロシアニンを、アシッド・ペースト処理した後、オゾン暴露処理を施し、さらに特定の溶剤を用いて溶剤処理を行うことによって製造することができる。

【0022】本発明は、上記フタロシアニン顔料と結着樹脂溶液を混合して分散処理し、感光層を塗布するための塗布液を調製する。本発明の電子写真感光体の感光層に使用される結着樹脂としては、周知のもの、例えば、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエステル、ポリイミド、ポリエステルカーボネート、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、酢酸ビニル重合体または共重合体、セルロースエステルまたはエーテル、ポリブタジエン、ポリウレタン、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等またはこれらの部分架橋硬化物等があげられ、それらを単独あるいは2種以上用いることができる。フタロシアニン顔料と結着樹脂の混合比は、 $40:1 \sim 1:4$ 、好ましくは $20:1 \sim 1:2$ である。フタロシアニン顔料の比率が高すぎる場合には、塗布溶液の安定性が低下し、低すぎる場合には、感度が低下するので、上記の範囲に設定するのが好ましい。分散に使用される溶剤とし

ては、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸*n*-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、水等の各種溶剤またはこれらの混合物をあげることができる。分散手段としては、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ダイノミル、コボールミル、ロールミル、超音波分散機、高圧ホモジナイザー等の方法が利用できる。

【0023】本発明において、感光層が電荷発生層と電荷輸送層に機能分離された積層構造の電子写真感光体の場合は、電荷発生層は上記の塗布液を導電性基体上に直接または下引き層を介して塗工することによって形成される。また、後述の電荷輸送層の上に塗工することによっても形成してもよい。この際の電荷発生層の膜厚は、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度である。

【0024】本発明の電子写真感光体における導電性基体としては、電子写真感光体に通常使用されるものであれば、如何なるものでも用いることができる。また、導電性基体の表面は、必要に応じて画質に影響の無い範囲で各種の処理を行うことができる。例えば、表面の陽極酸化処理、液体ホーニング等による粗面化処理、薬品処理、着色処理等を行うことができる。

【0025】電荷輸送層は、電荷輸送材料と、成膜性樹脂より構成される。電荷輸送材料としては、公知のものであればいずれも使用できる。成膜性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスチレン、ポリエステル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリスルホン、ポリメタクリル酸エステル、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、シリコン樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂等の公知の樹脂が使用される。電荷輸送材料と成膜性樹脂との配合比は、 $5:1 \sim 1:5$ 、好ましくは $3:1 \sim 1:3$ である。電荷輸送材料の比率が高すぎる場合には、電荷輸送層の機械的強度が低下し、低すぎる場合には、感度が低下するので、上記の範囲にするのが好ましい。また、電荷輸送材料が成膜性を有する場合には、上記成膜性樹脂を省くこともできる。電荷輸送層は、上記電荷輸送材料と成膜性樹脂とを適当な溶剤に溶解し、塗布することによって形成するが、膜厚は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲になるように形成するのが好ましい。本発明において、電荷輸送層には、酸化防止剤として、ヒンダードアミン系化合物またはヒンダードフェノール系化合物を含有させることが好ましい。ヒンダードアミン系化合物およびヒンダードフェノール系化合物は、修飾的な置換基に左右されないため、公知の化合物を広く使用することができる。酸化防止剤の総添加量は、添加される層全体の $0.01 \sim 10$ 重量%の範囲が好ましい。

【0026】感光層が単層構造を有する場合においては、感光層は、上記のオゾン暴露処理工程を製造工程に設けて作製されたフタロシアニン顔料と電荷輸送材料および成膜性樹脂を適当な溶剤に混合、分散し、塗布することによって形成するが、膜厚は5〜50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10〜40 $\mu\text{m}$ の範囲になるように形成するのが好ましい。また、電荷輸送材料と成膜性との配合比は、1:20〜5:1、フタロシアニン顔料と電荷輸送材料との配合比は、1:10〜10:1程度に設定するのが好ましい。

【0027】上記した感光層を形成するための塗布方法としては、スプレーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、カーテンコーティング法等の公知の方法を用いることができる。導電性基体上には、必要に応じて下引き層を設けてもよい。下引き層としては、例えば、アルミニウム陽極酸化被膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機層、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリアクリル酸、セルロース類、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド等の有機層、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物等の有機金属化合物、シランカップリング剤等の公知のものよりなる層を用いることができる。下引き層の膜厚は0.01〜20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.01〜10 $\mu\text{m}$ の範囲に設定するのが最も効果的である。

【0028】本発明は、さらに必要に応じて、感光層表面に保護層を被覆してもよい。保護層は導電性材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成される。導電性材料としては、ジメチルフェロセン等のメタロセン化合物、N, N'-ビス(m-トリル)ベンジジン等の芳香族アミノ化合物、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ-酸化アンチモン等の金属酸化物を用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、この保護層に用いる結着樹脂としては、上記結着樹脂として例示したものを使用することができる。上記保護層は、その電気抵抗が $10^9 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ となるように構成することが好ましい。保護層の膜厚は0.5〜20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1〜10 $\mu\text{m}$ の範囲に設定される。

#### 【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお、実施例等において、「部」はすべて「重量部」を意味する。

#### 合成例1 ( $\alpha$ 型無金属フタロシアニンの合成)

o-フタロジニトリル100部とピペリジン10部とをクロトルエン300部中にて、200℃において10時間攪拌しながら反応させ、赤紫色結晶を得た。次いで、酸、アルカリにより洗浄した後、メタノール、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンで洗

浄した後、乾燥して、粗無金属フタロシアニンを得た。得られた粗無金属フタロシアニン10部を0〜5℃に冷却した硫酸(濃度97%)200部に十分に溶解し、2000部の純水中に滴下して再析出させた。これを濾過し、さらにアルカリ、メタノール、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンで洗浄した後、乾燥して、 $\alpha$ 型無金属フタロシアニン90部を得た。

#### 【0030】実施例1

合成例1で得た $\alpha$ 型無金属フタロシアニン10部を、図1に示す構造のオゾン処理装置を用いて、0.1ppmで30分間オゾン暴露処理を行った後、X型無金属フタロシアニン顔料0.5部と共に磁性ボールミルで4日間粉砕処理を行い、平均粒径0.10 $\mu\text{m}$ のX型無金属フタロシアニン顔料を得た。

#### 【0031】実施例2〜6

実施例1において、オゾン暴露処理条件を、0.1ppm・10分間、0.5ppm・30分間、1.0ppm・30分間、10ppm・30分間、50ppm・30分間とした以外は、実施例1と同様にして平均粒径0.10 $\mu\text{m}$ のX型無金属フタロシアニン顔料を作製した。

#### 比較例1

実施例1において、オゾン暴露処理を施さなかった以外は、実施例1と同様にして平均粒径0.10 $\mu\text{m}$ のX型無金属フタロシアニン顔料を作製した。

#### 【0032】実施例A

ポリビニルブチラル樹脂(商品名:エスレックBM-1、積水化学工業社製)8部をn-ブチルアルコール152部に溶解させた溶液に、トリブトキシジルコニウムアセチルアセトネートの50%トルエン溶液(商品名:ZC-540、松本交商社製)100部、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(商品名:A1100、日本ユニカー社製)10部およびn-ブチルアルコール130部を混合した溶液を、前述のポリビニルブチラル樹脂溶液に加え攪拌して、下引き層用の塗布液を作製した。この塗布液を50 $\mu\text{m}$ 厚のアルミニウムシート上に浸漬塗布し、150℃において10分間加熱乾燥して膜厚1.0 $\mu\text{m}$ の下引き層を形成した。一方、ポリビニルブチラル樹脂(商品名:エスレックBM-S、積水化学工業社製)1部を酢酸nブチル100部に溶解させた溶液と実施例1で得られたX型無金属フタロシアニン顔料1部を混合し、ガラスビーズと共に、3時間サンドミルで分散処理して電荷発生層形成用塗布液を調製した。得られた塗布液を前記下引き層の上に浸漬塗布し、100℃で10分間加熱乾燥させて膜厚0.20 $\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。次に、形成された電荷発生層の上に電荷輸送層を形成した。即ち、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン4部を電荷輸送材料とし、ポリカーボネートZ樹脂6部と共に、モノクロロベンゼン40部に溶解させ、得られた溶液を浸漬塗布装

置によって前記電荷発生層上に塗布し、120℃で40分間加熱乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。

#### 【0033】実施例B～F

実施例Aにおいて、実施例1のX型無金属フタロシアニン顔料の代わりに、実施例2～6のX型無金属フタロシアニン顔料を使用した以外は、実施例Aと同様にしてそれぞれ電子写真感光体を作製した。

#### 比較例A

実施例Aにおいて、実施例1のX型無金属フタロシアニン顔料の代わりに、比較例1のX型無金属フタロシアニン顔料を使用した以外は、実施例Aと同様にして電子写真感光体を作製した。

【0034】上記電子写真感光体の電子写真特性を評価するために、下記の測定を行った。静電複写紙試験装置(EPA8200:川口電機社製)を用いて、試料の電\*

\* 子写真感光体に20mmφの小面積マスクを使用し、20℃、50%RHの環境下において、-5.0kVのコロナ放電により電子写真感光体を負帯電させた後、干渉フィルターを用いて780nmに分光したハロゲンランプ光を、感光体表面上において5.0μW/cm<sup>2</sup>になるようにして調整して照射した。そのときの初期表面電位V<sub>0</sub>(V)とV<sub>0</sub>の1/2になるまでの半減露光量E<sub>1/2</sub>(μJ/cm<sup>2</sup>)および露光から10秒後の残留電位V<sub>R</sub>(V)を測定した。また、上記の帯電および露光を1000回繰り返した後のV<sub>0</sub>、E<sub>1/2</sub>、V<sub>R</sub>についてもそれぞれ測定した。さらに、電荷発生層用塗布液の1ヶ月保管後の状態を観察した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0035】

#### 【表1】

感光体	電荷発生材料	オゾン暴露処理条件		電荷発生層塗布後の状態	感光体特性					
		濃度 (ppm)	時間 (n)		初 期			1000回目		
					V0 (V)	E1/2 (μJ/cm <sup>2</sup> )	VB (V)	V0 (V)	E1/2 (μJ/cm <sup>2</sup> )	VB (V)
実施例A	実施例1	0.1	30	正常	-495	1.74	-76	-498	1.70	-79
実施例B	実施例2	0.1	10	正常	-497	1.50	-74	-500	1.48	-78
実施例C	実施例3	0.5	30	正常	-493	1.58	-73	-496	1.55	-77
実施例D	実施例4	1.0	30	正常	-499	1.85	-80	-502	1.82	-85
実施例E	実施例5	10	30	正常	-498	1.94	-81	-503	1.94	-84
実施例F	実施例6	50	30	正常	-497	2.12	-86	-505	2.07	-90
比較例A	比較例1	—	—	正常	-495	1.48	-75	-498	1.40	-85

#### 合成例2(I型クロロガリウムフタロシアニンの合成)

1, 3-ジイミノイソインドリン30部および三塩化ガリウム9.1部をジメチルスルホキシド230部中に入れ、150℃において4時間反応させた後、生成物を分別し、これをメタノールで洗浄後乾燥することによりI型クロロガリウムフタロシアニンの粗結晶28部を得た。

#### 【0036】実施例7

合成例2で得た粗I型クロロガリウムフタロシアニン10部を実施例1で用いたものと同様のオゾン処理装置により、50ppmで30分間オゾン暴露処理した後、12mmφアルミナ製ビーズ100部と共にアルミナ製ボットに入れた。これを振動ミル(MB-1型、中央化工機社製)に装着し、100時間の乾式粉碎を行って平均粒径0.02μmのクロロガリウムフタロシアニン顔料を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料の粉末X線回折図を図2に示す。

#### 【0037】実施例8

合成例2で得た粗I型クロロガリウムフタロシアニン10部を、オゾン暴露処理を行わずに実施例7と同様に振動ミルによる乾式粉碎を行った。得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料5部を、実施例1で用いたものと同様のオゾン処理装置により、50ppmで30分間オ\*

※ゾン暴露処理を行った後、5mmφのガラスビーズ60部と共にジメチルスルホキシド50部中、室温において24時間ボールミリングし、これを酢酸エチル3000部で洗浄した後、乾燥して、平均粒径0.08μmのII型クロロガリウムフタロシアニン顔料4.5部を得た。

#### 【0038】比較例2

実施例7において、オゾン暴露処理を施さなかった以外は、実施例7と同様にして平均粒径0.08μmのクロロガリウムフタロシアニン顔料を作製した。

#### 比較例3

実施例8において、オゾン暴露処理を行わなかったこと以外は、実施例8と同様にして平均粒径0.08μmのクロロガリウムフタロシアニン顔料を作製した。

#### 【0039】実施例GおよびH

実施例Aにおいて、実施例1のX型無金属フタロシアニン顔料の代わりに、実施例7または実施例8のクロロガリウムフタロシアニン顔料を使用した以外は、それぞれ実施例Aと同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 比較例BおよびC

実施例Aにおいて、実施例1のX型無金属フタロシアニン顔料の代わりに、比較例2または比較例3のクロロガリウムフタロシアニン顔料を使用した以外は、それぞれ実施例Aと同様にして電子写真感光体を作製した。

【0040】上記電子写真感光体の評価を、前述の方法 \* 【表2】  
により行った。その結果を表2に示す。 \*

感光体	電荷発生 材料	オゾン暴露 処理条件		電荷発生 露光布達 の1ヶ月 後の状態	感光体特性					
		濃度 (ppm)	時間 (h)		初 期			1000回目		
					V0 (V)	E1/2 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	VR (V)	V0 (V)	E1/2 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	VR (V)
実施例G	実施例7	50	20	正常	-490	1.67	-79	-498	1.63	-83
実施例H	実施例8	50	10	正常	-492	1.50	-78	-500	1.45	-88
比較例B	比較例2	—	—	正常	-495	1.05	-72	-505	1.01	-85
比較例C	比較例3	—	—	正常	-491	0.84	-73	-498	0.80	-87

合成例3 (I型ヒドロキシガリウムフタロシアニンの合成)

合成例2で作製したI型クロロガリウムフタロシアニンの粗結晶3部を濃硫酸90部に溶解させた後、得られた溶液を25%アンモニア水180部と蒸留水60部の混合溶液に滴下して結晶を析出させた。析出したヒドロキシガリウムフタロシアニンを蒸留水で十分に洗浄し、乾燥させてI型ヒドロキシガリウムフタロシアニン2.6部を得た。

#### 【0041】実施例9

合成例3で作製したI型ヒドロキシガリウムフタロシアニン2部を、実施例1で用いたものと同様のオゾン処理装置により、100ppmで60分間オゾン暴露処理した後、N、N-ジメチルホルムアミド38部と共に、ボールミルで24時間湿式粉碎処理を行った。次いで、酢酸エチルを用いて洗浄した後、乾燥して、平均粒径0.10 $\mu\text{m}$ のV型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料1.9部を得た。

#### 比較例4

実施例9において、オゾン暴露処理を施さなかった以外は、実施例9と同様にして平均粒径0.10 $\mu\text{m}$ のV型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を作製した。

#### 【0042】実施例I

40mm $\phi$ ×319mmのアルミニウムパイプを湿式ホーニング処理して、中心線平均粗さRaが0.15 $\mu\text{m}$ となるように粗面化した。次いで、この上に実施例Aで用いた下引き層用塗布液を実施例Aと同様に塗布して下引き層を形成した。次に、予め塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂(商品名: VMCH、ユニオンカーバイド社製)2部を酢酸n-ブチル100部に溶解させた溶液に、実施例9で得たV型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料2部を加え、24時間サンドミルで分散し、その溶液を酢酸n-ブチルで希釈して、固形分濃度3重量%の電荷発生層形成用塗布液を調製した。得られた塗布液を前記下引き層の上にリング塗布機により塗布し、100℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.17 $\mu\text{m}$ ※

※の電荷発生層を形成した。さらに、上記電荷発生層の上に、実施例Aで用いた電荷輸送層用塗布液を実施例Aと同様に塗布して電荷輸送層を形成することにより、電子写真感光体を作製した。

#### 【0043】比較例D

実施例Iにおいて、実施例9のV型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の代わりに、比較例4のV型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を使用した以外は、実施例Iと同様にして電子写真感光体を作製した。

20 【0044】上記電子写真感光体を評価するために、レーザープリンター(XP-11、富士ゼロックス社製)を用いて、以下の測定を行った。この操作は、低温低湿環境(10℃、15%RH)下で、グリッド印加電圧-600Vのスコトロン帯電器で帯電し(A)、780nmの半導体レーザーを用いて、1秒後に5.0mJ/m<sup>2</sup>の光を照射して露光を行い(B)、さらに2秒後に50mJ/m<sup>2</sup>の赤色LED光を照射して除電を行う(C)というプロセスによって、各部の電位測定を行った。この場合、(A)の電位VHは高い程、感光体の受容電位が高いためにコントラストを高くすることが可能であり、(B)の電位VLは低い程、高感度であり、(C)の電位VRPは低い程、残留電位が少なく、画像メモリーやカブリが少ない電子写真感光体であると評価することができる。次に、同様の測定を、高温高湿環境(30℃、90%RH)下で行い、環境変動を測定した。また、これらの電子写真感光体に対し、レーザープリンター(XP-15、富士ゼロックス社製)を用いて、画質(解像度)の評価を行った。さらに、電荷発生層用塗布液の分散性の評価を行うために、ガラスプレート上に電荷発生層を形成し、顕微鏡観察により凝集体が見られないものを良好とし、凝集体が観察されたり、塗膜表面がざらついているものを不良とした。これらの結果を表3に示す。

#### 【0045】

#### 【表3】

15		感光体特性								16	
感光体	電荷発生材料	オゾン曝露処理条件		感光体特性						画質	分散性
		濃度 (ppm)	時間 (分)	低温低湿環境 (10℃、15%)			高温高湿環境 (30℃、90%)				
				VI (%)	VL (%)	VBP (%)	VI (%)	VL (%)	VBP (%)		
実施例I	実施例9	100	60	-592	-143	-58	-587	-135	-48	良好	良好
比較例D	比較例4	-	-	-589	-85	-41	-580	-71	-36	不良	良好

#### 合成例4 (非晶質チタニルフタロシアニンの合成)

1, 3-ジイミノイソインドリン3部、チタニウムテトラブトキシド1. 7部を1-クロロナフタレン20部中に入れ、190℃において5時間反応させた後、生成物をろ過し、アンモニア水、水、アセトンで洗浄した後、乾燥して粗チタニルフタロシアニン4. 0部を得た。得られた粗チタニルフタロシアニン2. 0部を、97%濃硫酸100部に溶解した後、氷水1300部中に注ぎ、チタニルフタロシアニンの析出物をろ過し、希アンモニア水と水で洗浄した後、乾燥して、1. 6部の非晶質チタニルフタロシアニンを得た。

#### 【0046】実施例10

合成例4で作製した非晶質チタニルフタロシアニン1. 0部を、実施例1で用いたものと同様のオゾン処理装置により、200ppmで30分間オゾン曝露処理した。その後、水10部、モノクロロベンゼン1部の混合溶媒中で、50℃において1時間攪拌した後、ろ過し、メタノールと水で洗浄後乾燥して、ブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の少なくとも  $9.5^\circ$ 、 $14.3^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $24.0^\circ$  および  $27.3^\circ$  に回折ピークを示し、 $6.8^\circ$ 、 $7.5^\circ$ 、 $11.7^\circ$  および  $28.6^\circ$  に回折ピークを示さない平均粒径  $0.09\mu\text{m}$  のチタニルフタロシアニン顔料0. 9部を得た。

#### 【0047】比較例5

実施例10において、オゾン曝露処理を施さなかった以外は、実施例10と同様にして平均粒径  $0.09\mu\text{m}$  のチタニルフタロシアニン顔料を作製した。

#### \* 比較例6

オゾン曝露処理していない $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン顔料0. 5部と $\beta$ 型チタニルフタロシアニン顔料0. 5部を混合し、平均粒径  $0.09\mu\text{m}$  のチタニルフタロシアニン混合顔料1部を作製した。

#### 【0048】実施例J

実施例Iにおいて、実施例9のV型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の代わりに、実施例10のチタニルフタロシアニン顔料を使用した以外は、実施例Iと同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 【0049】比較例E

実施例Iにおいて、実施例9のV型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の代わりに、比較例5のチタニルフタロシアニン顔料を使用した以外は、実施例Iと同様にして電子写真感光体を作製した。

#### 比較例F

実施例Iにおいて、実施例9のV型ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の代わりに、比較例6のオゾン曝露処理していない $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン顔料0. 5部と $\beta$ 型チタニルフタロシアニン顔料0. 5部の混合物を使用した以外は、実施例Iと同様にして電子写真感光体を作製した。

【0050】上記電子写真感光体の評価を、前述の方法により行った。その結果を表4に示す。

#### 【0051】

#### 【表4】

感光体	電荷発生材料	オゾン曝露処理条件		感光体特性						画質	分散性
		濃度 (ppm)	時間 (分)	低温低湿環境 (10℃、15%)			高温高湿環境 (30℃、90%)				
				VI (%)	VL (%)	VRP (%)	VI (%)	VL (%)	VRP (%)		
実施例J	実施例10	200	30	-592	-153	-65	-571	-116	-31	良好	良好
比較例E	比較例5	—	—	-589	-94	-62	-565	-52	-33	不良	良好
比較例F	比較例6	—	—	-580	-156	-78	-556	-112	-47	不良	不良

#### 【0052】

【発明の効果】本発明により製造されるフタロシアニン顔料は、感度が広範囲に調整可能であり、樹脂分散液中の分散性や分散液の保管安定性に優れ、良好な電子写真特性を有している。また、本発明のフタロシアニン顔料の処理方法は、処理工程がシンプルであり、コスト・アップすることなく感度調整を行うことができる。したがって、本発明によれば、鮮明な画質の画像が得られるように、電子写真感光体の感度を電子写真プロセスの要求感度に合わせることが可能である。さらに、本発明の電※50

※子写真感光体は、良好な解像度を有し、階調性に優れ、鮮明な画質の画像を示すものである。したがって、本発明の電子写真感光体は、レーザー・プリンター、LEDプリンター、CRTプリンター等の各種プリンター、複写機、FAX、デジタル複合機、フルカラー複写機等のデジタル式電子写真装置、およびその他の電子写真応用分野に適用することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 オゾン処理装置の概略構成図である。

【図2】 実施例7で得られたクロロガリウムフタロシ



(10)

特開平11-60979

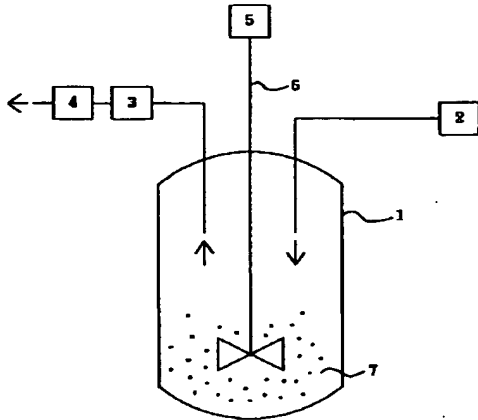
17

アニン顔料の粉末X線回折図である。

【符号の説明】

1…処理容器、2…オゾン発生装置、3…オゾン濃度

【図1】



18

計、4…オゾンフィルター、5…モーター、6…攪拌翼、7…フタロシアニン化合物。

【図2】

